

На правах рукописи

ЧИНКОВ Евгений Петрович

КОРОТКОЖИВУЩИЕ РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ ВО ФТОРИДАХ
ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск - 2003

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор, Штанько Виктор Федорович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор, Тюрин Юрий Иванович
доктор физико-математических наук,
профессор, Адуев Борис Петрович

Ведущая организация: Уральский государственный технический университет
(УГТУ-УПИ), г. Екатеринбург

Защита состоится 22 апреля 2003 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного Совета Д212.269.02 при Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан _____ 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. Изменение физических свойств материалов при облучении определяется процессом накопления устойчивых при условиях эксперимента структурных дефектов - результатом сложной совокупности протекающих во времени реакций создания, отжига первичных дефектов и их взаимодействия с вновь генерируемыми электронными возбуждениями и дефектами. Поэтому исследования природы и механизмов создания первичных дефектов в различных материалах занимают одно из важнейших мест в радиационной физике твердого тела. Необходимость проведения исследований в этом направлении тесно связана с проблемами внедрения в производство новых технологий с целью получения и обоснованного выбора материалов с различной стойкостью к действию радиации. Интенсивное изучение радиационно-стимулированных процессов в щелочногалоидных кристаллах (ЩГК) и фторидах щелочноземельных металлов (ФЩЗМ) вызвано их применением в качестве активных сред для оптических квантовых генераторов, материалов для оптических запоминающих устройств, термолюминесцентной дозиметрии и твердотельных электрических батарей.

Прямой перенос представлений о радиационно-стимулированных процессах, полученных с использованием ЩГК в качестве модельных объектов исследований, на другие кристаллы, отличающиеся строением решетки и степенью ионности связи, не всегда оправдан. Экспериментальное исследование короткоживущих дефектов в ФЩЗМ необходимо как для коррекции уже имеющихся представлений о механизмах дефектообразования, так и прогнозирования поведения различных материалов под действием радиации.

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ. Прогресс в развитии современных представлений о физике радиационно-стимулированных процессов в ионных кристаллах достигнут благодаря развитию скоростных методов регистрации. Установлено, что образование первичных радиационных дефектов происходит, в основном, при безызлучательном распаде электронных возбуждений в ненарушенной решетке. Особое внимание уделялось выяснению природы короткоживущего возбужденного состояния, которое предшествует созданию первичных структурных дефектов. Несмотря на то, что уже освоен субпикосекундный диапазон измерений¹, ответа на этот вопрос не получено.

Установлено, что при низких (~ 10 К) температурах облучения в ФЩЗМ преимущественно образуются автолокализованные экситоны (АЭ)², а в ЩГК - наряду с АЭ - короткоживущие и устойчивые френкелевские дефекты. Короткоживущие дефекты и АЭ при низких температурах спонтанно аннигилируют в ходе мономолекулярного процесса. Однако выше температуры 77 К спектрально-кинетические характеристики короткоживущих радиационных де-

¹ Thoma E.D., Yochum H.M., Williams R.T./ Phys. Rev. 1997. V.B56, № 13. P.8001-8011.

² Williams R.T., Kabler M.N., Hayes W., Stott J.P./ Phys. Rev. 1976. V.B14, № 2. P.725-740.

фектов в ФЦЗМ детально не изучены. Не были исследованы первичные радиационные дефекты в кристаллах LiF.

Для изучения свойств короткоживущих продуктов в последнее время применяется техника каскадного возбуждения, когда после создания дефектов импульсом радиации производится их оптическое довозбуждение лазерным излучением. Показано, что оптическое возбуждение АЭ сопровождается в ЩГК образованием коротко- и долгоживущих F-Н пар, а в ФЦЗМ – преобразованием одних конфигураций АЭ в другие³. В то же время техника синхронного воздействия ионизирующей радиации и оптического излучения ранее не использовалась.

Информация о влиянии плотности возбуждения импульсным электронным пучком (ИЭП) на процессы создания первичных дефектов в ЩГК и ФЦЗМ носила фрагментарный характер и была недостаточна для понимания специфики взаимодействия и распада электронных возбуждения в условиях высокой скорости их генерации.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ - исследование спектрально-кинетических характеристик центров оптического поглощения и люминесценции во фторидах щелочных (LiF) и щелочноземельных металлов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) при облучении импульсным электронным пучком.

ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ. 1. Оработка методики измерений короткоживущего оптического поглощения и люминесценции в режиме фотоэлектрической регистрации при многократном облучении образцов ИЭП.

2. Измерение спектрально-кинетических параметров оптического поглощения и люминесценции кристаллов ФЦЗМ при облучении ИЭП при комнатной температуре.

3. Измерение параметров люминесценции, возникающей при лазерном стимулировании электронно-дырочной рекомбинации в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ при температуре 80 К.

4. Измерение параметров наведенного оптического поглощения и люминесценции кристаллов LiF при облучении ИЭП.

5. Изучение влияния температуры и плотности возбуждения ИЭП на эффективность создания АЭ и стабильных дефектов в кристаллах CaF_2 и LiF.

6. Исследование влияния каскадного и синхронного оптического возбуждения на спектрально-кинетические параметры наведенного поглощения и люминесценции ФЦЗМ при облучении ИЭП.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА.

1. Показано, что рекомбинация оптически освобожденных из ловушек электронов с автолокализованными дырками в $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ при 80 К приводит к образованию АЭ в синглетных и триплетных состояниях, идентичных созданным облучением ИЭП в чистом кристалле CaF_2 .

³ Eshita T., Tanimura K., Itoh N. / Phys. Stat. Sol. 1984. V.b122, № 2. P.489-500.

2. Установлено, что при облучении ИЭП кристалла LiF при 80 К релаксация короткоживущего оптического поглощения и затухание люминесценции описываются экспоненциальной зависимостью с двумя постоянными времени.

3. Обнаружено, что с ростом плотности возбуждения ИЭП кристаллов CaF_2 и LiF энергетический выход АЭ и стабильных F центров уменьшается.

4. Установлено, что с ростом температуры облучения ИЭП кристаллов LiF и CaF_2 характерное время жизни АЭ уменьшается, а выход F центров окраски увеличивается.

5. Обнаружено, что при облучении кристаллов CaF_2 выше комнатной температуры наряду со стабильными F и H центрами эффективно образуются неизвестные ранее дефекты, оптическое разрушение которых сопровождается образованием F центров окраски.

6. Впервые показано, что синхронное воздействие на ФЦЗМ ИЭП и оптического излучения в электронных компонентах поглощения АЭ приводит к изменению эффективности их создания и появлению быстро затухающего свечения в УФ области спектра.

НА ЗАЩИТУ ВЫНОСЯТСЯ СЛЕДУЮЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ.

1. При облучении кристаллов CaF_2 в области температур, соответствующих тушению люминесценции АЭ, образуются экситоноподобные дефектные состояния, по степени пространственного разделения электронного и ядерного компонентов являющиеся промежуточными между АЭ и разделенными F и H центрами.

2. В кристаллах LiF возможно образование АЭ в двух структурных морфологиях, различающихся временами жизни и структурой электронных переходов с поглощением и испусканием фотонов.

3. Совокупность экспериментальных данных по обнаружению в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 нового вида быстро затухающего ($\tau < 10$ нс) свечения в УФ области при синхронном электронном и оптическом возбуждении, спектрально-кинетические характеристики которого отличаются от параметров излучательной аннигиляции АЭ.

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ. Полученные в результате проведенных исследований экспериментальные данные по влиянию различных факторов (температуры, мощности импульсного радиационного воздействия, строения кристаллической решетки) на процессы образования короткоживущих и стабильных радиационных дефектов во фторидах щелочных и щелочноземельных металлов могут быть использованы для целенаправленного поиска материалов с заданной стойкостью к действию радиации.

Показана возможность использования импульсной катодолюминесценции полупроводников в исследовании спектроскопии короткоживущих дефектов. На основе результатов проведенных исследований предложен способ получения радиационно-стойких кристаллов ФЦЗМ, защищенный авторским свидетельством.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ И ПУБЛИКАЦИИ.

Результаты настоящей работы были доложены на: V, VI, VIII-X Всесо-

юзных конференциях по радиационной физике и химии ионных кристаллов (Рига, 1983, 1986; Томск, 1993, 1996, 1999); III-VIII Всесоюзных совещаниях по радиационным гетерогенным процессам (Кемерово, 1982, 1986, 1990, 1995, 1998, 2001); VII, VIII Всесоюзных конференциях по физике ВУФ и его взаимодействию с веществом (Эзерниеки, 1986; Иркутск, 1989); V Всесоюзном симпозиуме по люминесцентным приемникам и преобразователям ионизирующего излучения (Таллинн, 1985); научно-технической конференции по материаловедению в атомной технике (Свердловск, 1986); VI Всесоюзном совещании по физике люминофоров (Ставрополь, 1989); I Всероссийском симпозиуме по твердотельным детекторам ионизирующих излучений (Екатеринбург, 1997); VII Всероссийской школе-семинаре по люминесценции и сопутствующим явлениям (Иркутск, 2001); I, III Международных конференциях по радиационно-термическим эффектам и процессам в неорганических материалах. (Томск, 1998, 2002). Основные результаты опубликованы в 16 работах, в том числе 10 работ в рецензируемых журналах.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА. В работах, выполненных с соавторами, автору принадлежит планирование и проведение экспериментов, а также анализ и обобщение результатов исследований.

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Работа содержит 173 страницы, в том числе 101 страницу машинописного текста, 54 рисунка, 12 таблиц и библиографию из 240 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во ВВЕДЕНИИ рассмотрены актуальность темы и современное состояние вопроса исследований, сформулированы цели и задачи исследования, перечислены защищаемые положения, отражена научная новизна и практическая ценность полученных результатов. Приведены сведения об апробации работы и публикациях, объеме и структуре диссертации.

В ГЛАВЕ 1 представлен анализ литературных данных о развитии представлений о структуре АЭ в ЩГК и ФЩЗМ. Показано, что модель АЭ в виде соседних F и H центров наиболее полно соответствует экспериментальным и теоретическим результатам. Принцип деления ЩГК по степени диффузности волновых функций внешних электронов АЭ и F центров в ближайших координационных сферах не противоречит предлагавшимся ранее классификациям на основе диаграммы Рабина-Клика. Проанализированы причины, которые могут быть ответственны за схожее поведение ЩГК и ФЩЗМ при воздействии радиации - сублинейный выход с ростом плотности возбуждения всех типов собственного свечения (АЭ, остовно-валентных и внутризонных переходов). Сформулированы цели и задачи исследования.

В ГЛАВЕ 2 описаны: методика импульсной оптической спектроскопии с наносекундным разрешением; методика измерений энергетических параметров ИЭП, оценка погрешности и анализ путей ее уменьшения; различные схе-

мы оптических измерений, в частности, когда интенсивность вспышек люминесценции исследуемых образцов сравнима с пиковой интенсивностью импульсных ламп, используемых в качестве источников зондирующего света при измерении спектров поглощения; методология оптических измерений и анализ причин, приводящих к искажению формы измеряемых спектров при многократном облучении образцов. Предусмотрена возможность изучения изменений спектрально-кинетических характеристик оптического поглощения и люминесценции, возникающих при последовательном воздействии на образец импульсов электронов и излучения лазера. Синхронное оптическое возбуждение образцов осуществлялось импульсной катодолюминесценцией полупроводников группы A_2B_6 , которая при высоких уровнях возбуждения ИЭП носит вынужденный характер. Работа выполнена на чистых кристаллах фторидов щелочных (LiF) и щелочноземельных металлов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2), выращенных в ГОИ (Санкт-Петербург) и ФИАН (Москва).

В ГЛАВЕ 3 описываются результаты исследований параметров излучательной рекомбинации электронов с автолокализованными дырками в кристалле CaF_2 с примесью иттрия, полученные с использованием техники каскадного возбуждения, а также процессов создания и преобразования первичных дефектов - АЭ и разделенных F и H центров - в чистых кристаллах CaF_2 при изменении плотности энергии возбуждающего ИЭП и температуры.

В ГЛАВЕ 4 представлены результаты исследования процессов создания и дальнейшей эволюции первичных дефектов в кристаллах с различным строением кристаллической решетки (ЩГК, ФЩЗМ), а также процессы, возникающие при синхронном возбуждении ФЩЗМ ИЭП и вынужденным излучением (ВИ) полупроводников группы A_2B_6 .

Оптическая спектроскопия кристалла CaF_2-YF_3 при каскадном возбуждении. Собственное свечение ФЩЗМ связывают с излучательной аннигиляцией АЭ из триплетных и синглетных состояний. В качестве экспериментального доказательства того, что это свечение может также возникать при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками (V_k центрами) в известных монографиях и обзорах дается ссылка на результаты оригинальной работы⁴. В данной работе на основе исследования термо- и фотостимулированной люминесценции ФЩЗМ с примесью тулия идентифицированы только триплетные переходы АЭ. Для затухания триплетной люминесценции АЭ в CaF_2-TmF_3 при 77 К указан компонент с $\tau \leq 40$ нс. В поздней работе² для люминесценции АЭ в CaF_2 приводится компонент с $\tau = 57$ мкс.

Нами поставлен дополнительный эксперимент с целью измерения параметров излучательной рекомбинации типа $(V_k + e)$. Облучением ИЭП $CaF_2-(0.03-1)M\%YF_3$ при 80 К наводится короткоживущее поглощение и возбуждается люминесценция, спектрально-кинетические характеристики которых идентичны параметрам АЭ в чистом CaF_2 . С ростом содержания примеси в кристаллах ЭС АЭ уменьшается, а центров окраски (полосы поглощения на

⁴ Beaumont J.H., Hayes W. et al. / Proc. Roy. Soc. Lond. 1970. A315, № 1520. P.69-97.

4.5, 3.9, 2.3 и 1.65 эВ) - увеличивается. По спектральному положению и полуширине полоса на 3.9 эВ совпадает с параметрами V_k центров. Воздействие излучения лазера (ИАГ-Nd, 532 нм, 20 нс, задержка ~ 1 мс) приводит к разрушению всех центров и появлению люминесценции, быстрый ($\tau_1 \approx 10$ нс) и медленный ($\tau_2 \approx 40$ мкс) компоненты затухания которой имеют разный спектральный состав (полосы на 3.5 и 4.4 эВ соответственно). Спектрально-кинетические характеристики фотостимулированного свечения в легированном и возбуждаемого ИЭП в чистом кристаллах CaF_2 идентичны и обусловлены образованием АЭ разной симметрии.

Короткоживущее поглощение ФЦЗМ при облучении ИЭП выше 80 К. Эффект теплового смешивания временных компонентов в релаксации погло-

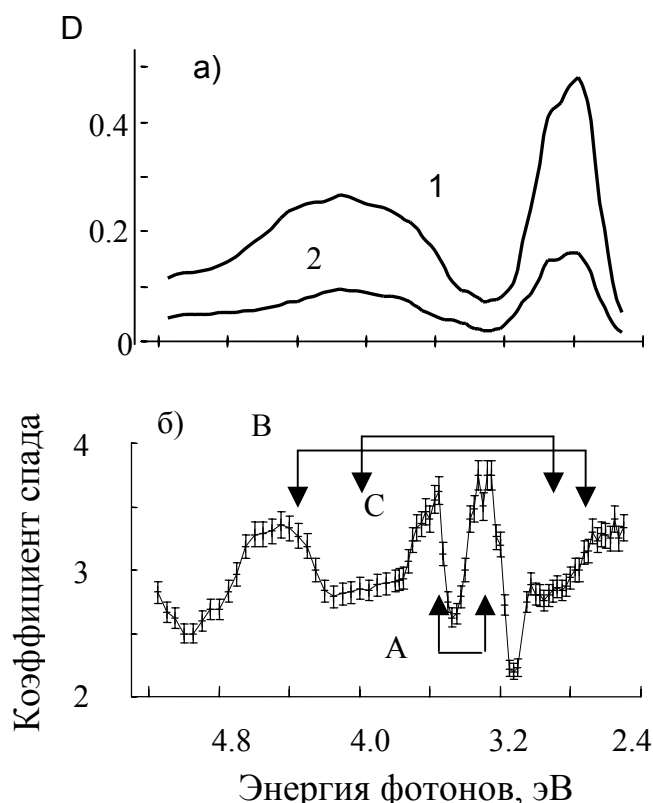


Рис.1. (а) - Спектры поглощения CaF_2 , измеренные при 80 К через 10 нс (1) и 40 мкс (2) после окончания ИЭП. (б) - Коэффициенты спада: $D(10 \text{ нс})/D(40 \text{ мкс})$.

(рис.1,б). Группа А расположена в спектральном интервале, ограниченном группой С, который ограничен группой В. Следовательно, короткоживущее поглощение обусловлено в CaF_2 суперпозицией полос поглощения дефектов, которые имеют различные времена жизни. Обнаруженные закономерности находятся в согласии с выводами³, полученными на основе разложения спектра поглощения АЭ в кристалле SrF_2 при 10 К.

Качественно подобная картина наблюдается при облучении кристаллов

поглощения и люминесценции (~ 40 К в CaF_2 и SrF_2) обычно объясняется в рамках модели АЭ в виде одной конфигурации с триплетными подуровнями².

Установлено, что при 80 К релаксация наведенного поглощения в кристалле CaF_2 происходит по спектру неоднородно (рис.1). Резкое изменение значений коэффициентов спада и отсутствие "плато" в области спектра между электронным и дырочным компонентами поглощения АЭ (рис.1,б) предполагает, что кроме короткоживущего компонента присутствует поглощение долгоживущего. Аналогичный результат получен ранее в работе⁵. Спектральные области с близкими значениями коэффициентов спада, объединены в группы

⁵ Tanimura K., Katoh T., Itoh N./ Phys. Rev.-1989.-V.B40, № 2.-P.1282-1287.

CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 при 295 К. Интенсивность наведенного поглощения в электронных компонентах АЭ в этом ряду кристаллов уменьшается незначительно, а в области дырочных – увеличивается; контуры полос электронных компонентов примерно одинаковы, а в дырочных компонентах - наблюдается резкое уширение. Причем, в кристалле BaF_2 (рис.2) интенсивность поглощения в дырочном компоненте выше, чем в электронном. В электронных компонентах поглощения АЭ спад оптической плотности описывается экспоненциальными зависимостями с "усредненными" постоянными времени: (0.8-1.3) мкс в CaF_2 , (0.40-0.45) мкс в SrF_2 и (0.25-0.35) мкс в BaF_2 . В релаксации дырочного компонента поглощения АЭ в BaF_2 выделены составляющие: $\tau_1 \approx 60$ нс, $\tau_2 \approx 250$

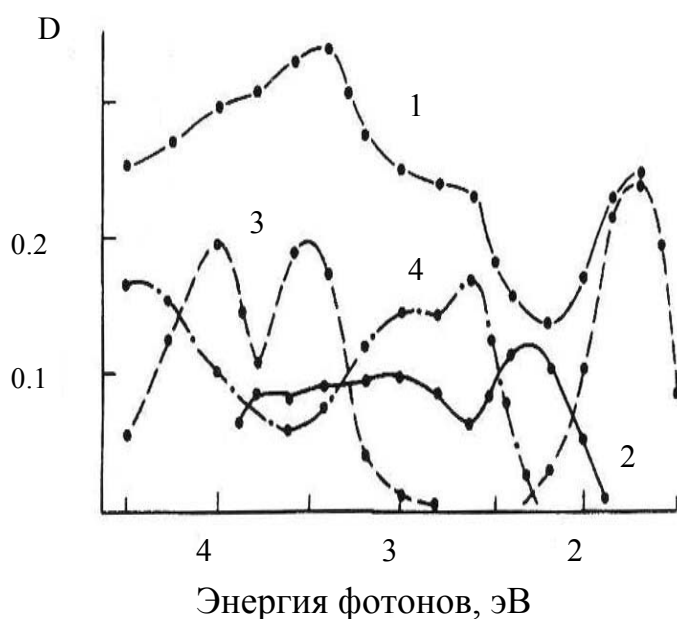


Рис.2. Спектральное распределение временных компонентов в релаксации оптического поглощения, наведенного ИЭП в кристалле BaF_2 при 295 К. 1 – исходный спектр, 2 – 4 – компоненты 60, 250 и 400 нс.

процессе выращивания. По данным спектрального анализа кристаллы BaF_2 содержат 10^{17} см^{-3} ионов Ca^{2+} и $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ионов Sr^{2+} . Поскольку спектральное распределение временных составляющих в релаксации поглощения в BaF_2 (рис.2, кривые 2,4) качественно согласуется с распределением электронного и дырочного компонентов АЭ в чистых CaF_2 и SrF_2 , то предполагаем, что в BaF_2 катионная примесь не распределяется дисперсно по объему, а образует включения. Чистой фазы не образуется, так как время жизни экситоноподобных околопримесных состояний, отличается от тех, что имеются у АЭ, созданных в собственной решетке.

Обнаружено неоднородное по спектру затухание люминесценции АЭ в кристалле CaF_2 при 295 К. В отличие от кристалла SrF_2 , в CaF_2 преимущественного спектрального распределения временных компонентов в затухании люминесценции АЭ как при 10 К³, так и при 295 К не наблюдается.

нс, $\tau_3 \approx 400$ нс, $\tau_4 \approx \infty$. Спектральное распределение τ_2 описывает 95% спада оптической плотности в электронном компоненте и 60% в дырочном (рис.2). К поглощению АЭ, созданных в ненарушенной решетке BaF_2 , относится спектральное распределение $\tau_2 \approx 250$ нс. Увеличение интенсивности и уширение спектра наведенного поглощения в области дырочного компонента в BaF_2 может быть связано с образованием экситоноподобных состояний вблизи нарушений решетки. Например, при вхождении неконтролируемых примесей в

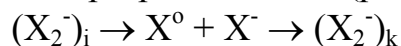
На основании анализа полученных результатов делается предположение о том, что при облучении ИЭП в интервале температур 80-295 К в ФЦЗМ образуются короткоживущие дефекты с разными временами жизни.

Образование разделенных дефектов Френкеля в CaF_2 . Спектры поглощения, измеренные при 500 К с задержкой относительно окончания ИЭП, представлены на рис.3. Разложение исходного спектра на составляющие позволяет выделить полосы на 3.2, 2.5, 4.0 и 4.6 эВ. Форма полос поглощения близка к гауссовой. Создание всех дефектов происходит безынерционно ($t \leq 10$ нс). Полоса на 3.2 эВ с полушириной ~ 0.8 эВ относится к оптическому поглощению F центров. Комплементарными являются H центры (~ 4 эВ). Со временем после окончания ИЭП поглощение по спектру спадает неоднородно. Анализ кинетических кривых на константу скорости реакции показал, что подгонка экспериментальных и расчетных данных осуществляется в предположении, что отжиг всех дефектов происходит по реакциям второго порядка:

$$D(t) = D_0/(1+\alpha t) \quad k_2 = 1/t_i \cdot (D_0 - D_i) / (D_0 \cdot D_i),$$

где: D_0 , D_i - амплитудные значения оптической плотности, измеренные в момент окончания ИЭП и через время t_i ; k - константа скорости реакции. На основе анализа кинетических кривых найдены времена полураспада $\alpha^{-1} = (D_0 \cdot k_2)^{-1}$ и энергия активации ($E_a = 0.6$ эВ) процесса разрушения F центров на первых двух стадиях, которая оказалась выше значения E_a миграции H центров (0.17 эВ). Многостадийный характер отжига и высокие значения E_a обусловлены затратами энергии на освобождение H центров при термической диссоциации сложных дырочных центров, либо с ловушек.

Образование разделенных F и H центров и дефектов, поглощающих на 2.5 и 4.6 эВ (X центров), является термоактивированным процессом. Энергии активации процессов одинаковы $E_a \approx 0.4$ эВ (рис.4, кривые 1,2). X центры являются более короткоживущими, чем F центры (рис.3). Кроме того, температурная зависимость их создания, в отличие от поглощения F центров (рис.4, кривая 1), имеет вид кривой с максимумом при 500 К (кривая 3). Доказательством электронной природы полосы 2.5 эВ (полуширина ~ 0.57 эВ) служит то, что воздействие излучения лазера (ИАГ-Nd, 532 нм, 20 нс) при 500 К приводит к ее разрушению (рис.6,а) и появлению поглощения в области F полосы (рис.6,б). Принимая силы осциллятора переходов $f = 1$ для полосы на 2.5 эВ и $f = 0.8$ для F полосы, получим, что коэффициент преобразования в F центры при 500 К равен ~ 50 %. Воздействие излучения лазера при 300 К приводит к вспышке люминесценции (рис.6,в), идентичной параметрам излучательной аннигиляции АЭ. Совокупность полученных результатов позволяет предположить, что дефекты, поглощающие на 2.5 и 4.6 эВ, являются промежуточными между АЭ и разделенными F и H центрами и, объединены общей потенциальной кривой для движения галоида в окрестности F центра. Процессы фото- и термопреобразования описываются в рамках механизма³ прыжкового движения междоузельного атома с разрывом связи (рис.7):



Полоса на 4.6 эВ обусловлена созданием сложных дырочных центров. Их об-

разование - результат заселения интерстициалом междоузлия на ребре анионного куба, либо смещения дырочного ядра как целого, поскольку с ростом температуры у него появляется вращательная степень свободы:



Температурная зависимость уменьшения времени жизни АЭ (рис.5, кривая 1) в аррениусовых координатах имеет вид двух экспонент с $E_{a1} = 0.026$ эВ (80 - 300 К) и $E_{a2} \sim 0.4$ эВ (300 - 400 К). Процессы уменьшения ЭС АЭ (рис.5, кривая 2) и увеличения ЭС F центров (рис.4, кривая 1) характеризуются с ростом

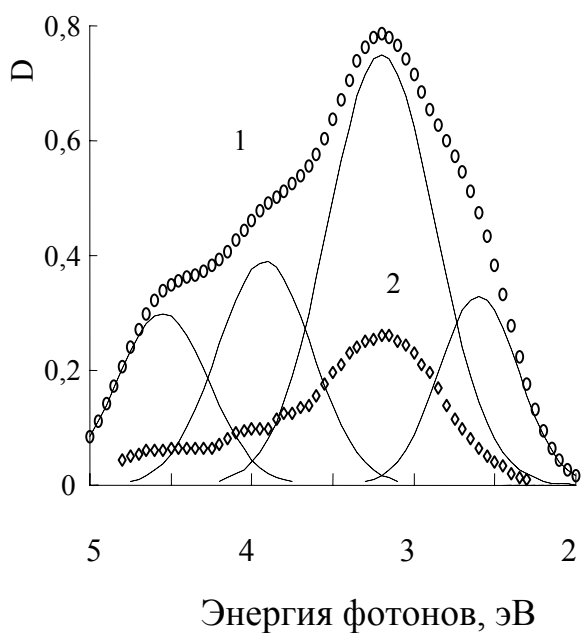


Рис.3. Спектры поглощения кристалла CaF_2 , измеренные при 500 К спустя 10 нс (1) и 10 мкс (2) после окончания ИЭП. Пунктир - разложение спектра 1.

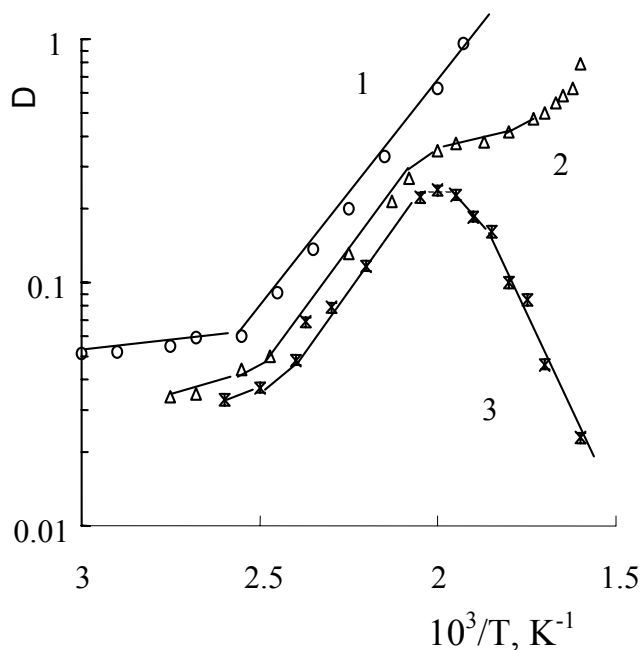


Рис.4. Температурные зависимости ЭС дефектов, поглощающих на 3.2 (1) и 2.5 эВ (2,3). Кривая (3) получена вычитанием из (2) вклада F-полосы поглощения.

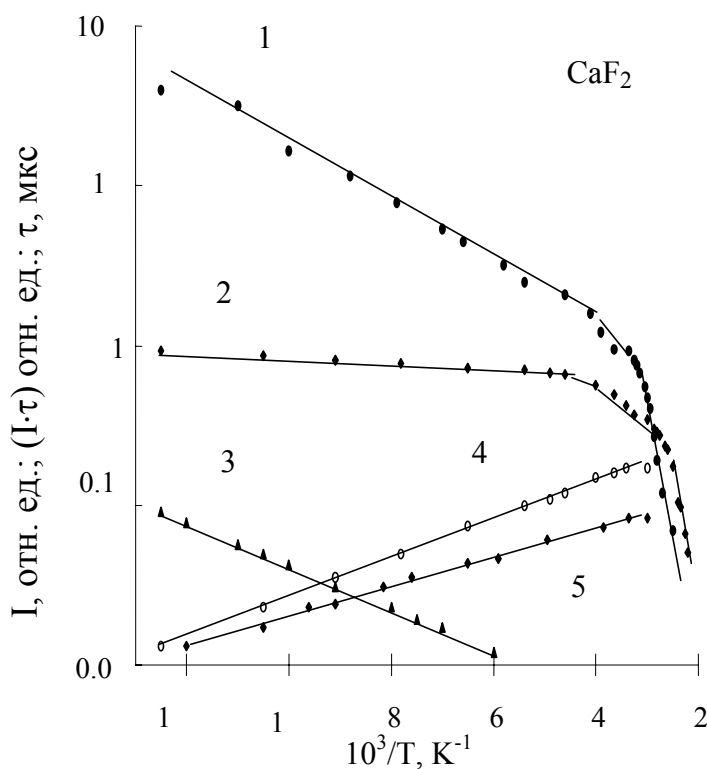


Рис.5. Температурные зависимости времени затухания (1), светосуммы (2) и интенсивности люминесценции АЭ на 4.4 эВ (4), а также интенсивностей полос на 3.4 эВ (3) и 3.9 эВ (5).

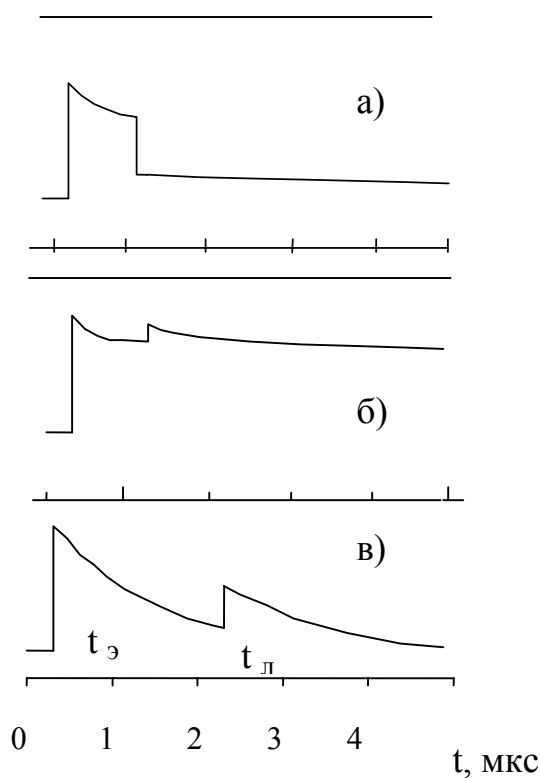


Рис.6. Изменение пропускания на 2.53 (а) и 3.2 эВ (б), люминесценции на 4.4 эВ (в) при воздействии ИЭП и излучения лазера. Измерено при 500 (а,б) и 300 К (в).

температуры $E_a \approx 0.4$ эВ. Для эффективного процесса разделения к энергии, выделившейся при атермическом распаде экситона, необходима добавка тепловой энергии кристалла. Высокий барьер (ΔE) для образования разделенных дефектов в CaF_2 преодолевается при низкой температуре (80 К) при оптическом возбуждении АЭ⁵. Пострадиационный процесс образования АЭ при оптической стимуляции в полосах поглощения дефектов, находящихся в состоянии разделенных дефектов, ранее наблюдался³ при низких температурах (6 К) в SrF_2 .

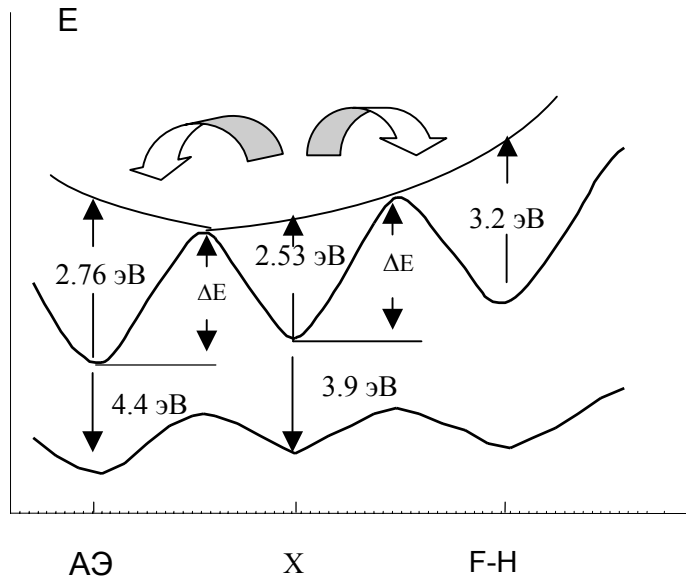


Рис.7. Схема прыжкового движения междоузельного атома в составе пары Френкеля.

выхода как АЭ, так и F центров носят сублинейный характер. Увеличение температуры CaF_2 при облучении приводит, как правило, к уменьшению ЭС АЭ. Учитывая низкий (~1%) энергетический выход первичных дефектов в ФЦЗМ предположим, что вся энергия ИЭП идет на нагревание. Облучение кристалла CaF_2 при 295 К ИЭП с плотностью возбуждения $W_0 \approx 0.5$ Дж/см² приводит к приращению температуры на ~7 К. Нелинейное поведение зависимости ЭС АЭ как функции плотности возбуждения ИЭП наблюдается при $W_0 \approx 0.1$ Дж/см², когда эффектом нагрева можно пренебречь.

Оптическая спектроскопия кристаллов LiF при облучении ИЭП при 80 К. Спектральное распределение временного компонента $\tau_3 = \infty$ (полосы поглощения на 3.5 и ~5.1 эВ) представлено на рис.8 кривой 3. Спектральное положение и полуширины полос согласуются с известными параметрами V_k и F центров. Образование данных дефектов происходит безынерционно. Механизм их образования может быть следующим: локализация электронов на анионных вакансиях, входящих в состав первично созданных заряженных френкелевских дефектов и, автолокализация зонных дырок в решетке. Итогом является образование троек дефектов: F, V_k и I центров. (Полоса поглощения I центров приходится на ВУФ область спектра, которая находится за пределами

В ЦГК и ФЦЗМ с ростом плотности возбуждения ИЭП наблюдается уменьшение выхода АЭ. В ЦГК эффект связывают с увеличением вероятности безызлучательного распада электронных возбуждений на структурные дефекты при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками, которые не успели остыть. Это обуславливает линейный (в некоторых ЦГК сверхлинейный) выход разделенных дефектов. В CaF_2 плотностные зависимости

возможностей использованного метода.)

Спектральное распределение **компонентов $\tau_1 \approx 60$ нс и $\tau_2 \approx 2$ мкс** включает полосы поглощения на 5.6, 5.1 эВ и на 5.2, 4.7 эВ соответственно. Ранее

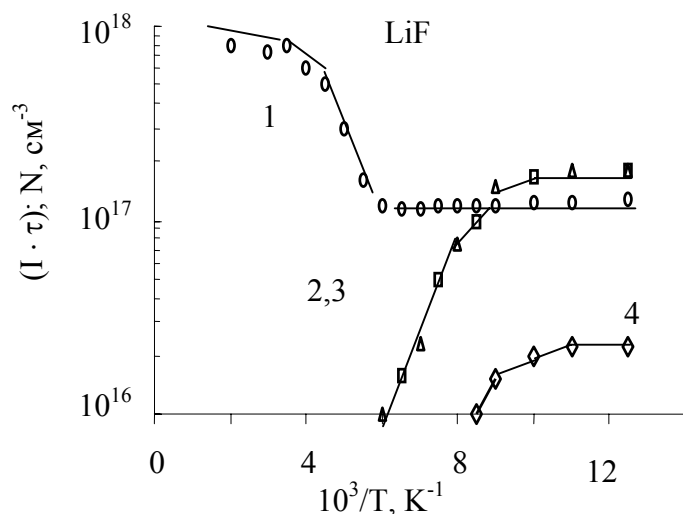


Рис.9. Температурные зависимости: ЭС F центров (1), АЭ-I (4), АЭ-II (2) и светосуммы люминесценции на 4.4 эВ (3).

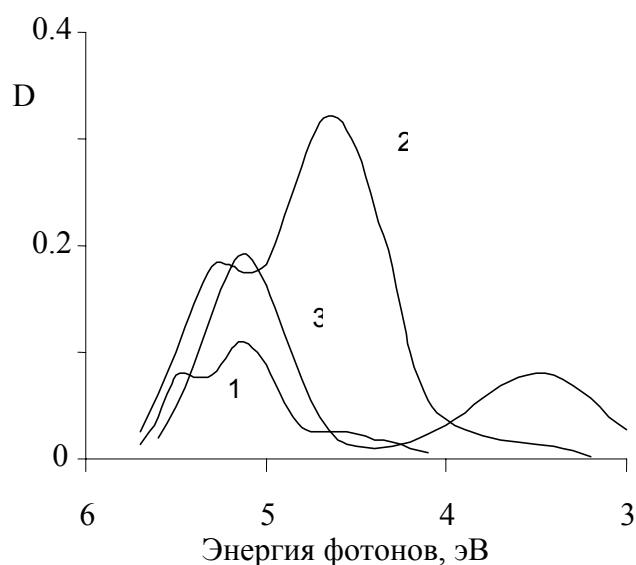


Рис.8. Спектральное распределение временных компонентов в релаксации оптического поглощения в LiF при 80 К: $\tau_1 = 60$ нс (1), $\tau_2 = 2$ мкс (2) и $\tau_3 = \infty$ (3).

предположено⁶, что компонент $\tau_1 \approx 60$ нс не может быть обусловлен созданием короткоживущих F и H центров. Приведем аргументы в пользу экситонной природы компонентов.

1). С ростом плотности возбуждения ИЭП уменьшается энергетический выход дефектов, поглощающих на 5.1 эВ и разрушающихся с $\tau_1 \approx 60$ нс и $\tau_2 \approx 2$ мкс при 80 К (как и АЭ практически во всех изученных ЦГК и ФЦЗМ). Время жизни не зависит от концентрации созданных дефектов. 2) При 80 К затухание люминесценции в LiF описывается компонентами с $\tau_1 \approx 60$ нс (полосы на 3.5, 4.4 и > 5 эВ) и $\tau_2 \approx 2$ мкс (4.4 эВ). 3) С ростом температуры облучения время жизни дефектов, поглощающих на 5.1 эВ и разрушающихся с $\tau_2 \approx 2$ мкс при 80 К, уменьшается с $E_a \approx 0.06$ эВ (рис.9). Аналогичный вид имеют температурные зависимости времени затухания и высвечиваемой светосуммы люминесценции на 4.4 эВ. С ростом температуры $\tau_1 \approx 60$ нс уменьшается и становится сравнимым с длительностью ИЭП при 100 К. Совпадение характерных времен в релаксации

короткоживущего поглощения и затухании люминесценции в широком температурном интервале предполагает, что оптические переходы происходят из энергетических состояний, обусловленных АЭ разной симметрии.

⁶ Лисицына Л.А. / Изв. ВУЗов. Физика. 1996. № 11. С.57-75.

В спектрах поглощения обычно выделяют электронный и дырочный компоненты поглощения АЭ, которые смещены относительно спектральных

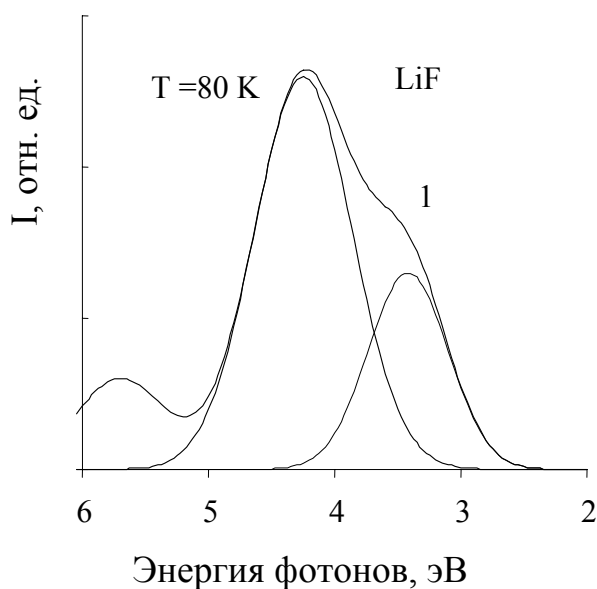


Рис.10. Спектральное распределение временных компонентов $\tau_1 = 60$ нс (полосы на 3.5, 4.4 и >5 эВ) и $\tau_2 = 2$ мкс (4.4 эВ) в затухании люминесценции. 1 - исходный спектр.

положений максимумов пространственно разделенных F и H центров в области меньших и больших энергий фотонов соответственно. В кристаллах LiF максимум F полосы поглощения находится в более высокоэнергетической области спектра, чем V_k полосы. Поскольку связь в дырочном ядре АЭ ковалентная, то образование H центров в LiF должно приводить, как в ФЦЗМ, к появлению поглощения в области ~ 4 эВ. Возможно, что как в некоторых ЩГК, дырочный компонент АЭ в LiF не формируется в виде X_2^- -центра, а образует структуру типа F_3^{2-} . Образование трехгалоидных АЭ приводит к смещению полос поглощения дырочного компонента в высокоэнергетическую область спектра. По мере уменьшения свободного пространства между галоидами плотность вероятности распределения электронной плотности внешних электронов АЭ и F центров в ЩГК становится диффузной. Можно предположить, что в LiF спектральное положение полос поглощения электронных компонентов АЭ и F центров близко.

Затухание люминесценции в LiF при 11 К характеризуется более сложным кинетическим составом⁷, чем при 80 К (рис.10). С ростом температуры от 11 до 50 К интенсивность полосы 4.4 эВ растет, а постоянная времени затухания не изменяется. Рост высвечиваемой светосуммы на 4.4 эВ (ЭС АЭ-II) можно объяснить с позиций увеличения вероятности разворота дырочного ядра выше температуры делокализации H центров (в LiF ~ 11 К, если брать за основу данные⁷). Если структура ядра не изменяется, то будут совпадать и энергии (4.4 эВ) излучательных переходов АЭ-I и АЭ-II. Излучательные переходы АЭ-I на $h\nu > 5$ эВ, по-видимому, имеют место, когда дырочное ядро находится в состоянии трехгалоидного типа.

⁷ Лисицына Л.А., Гречкина Т.В. и др./ ФТТ. 2001. Т.43, № 9. С.1613-1618.

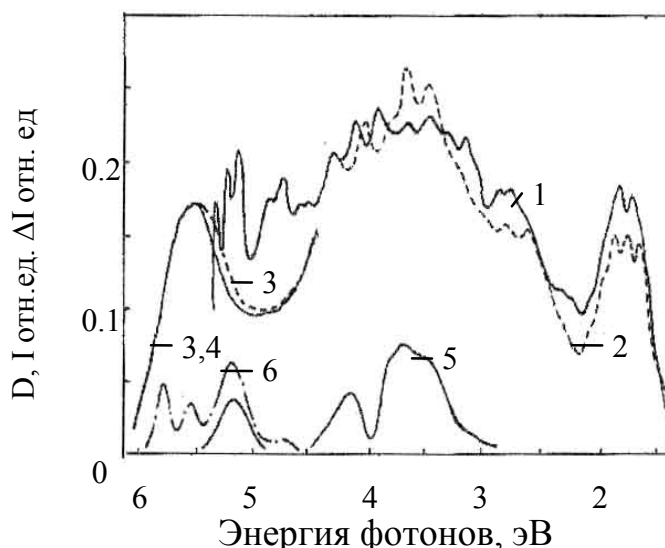


Рис.11. Спектры поглощения (1,2) и люминесценции (3-6) BaF_2 при облучении ИЭП (1,4) и ВИ CdSe (2,4). Кривая 5 – разность (3-4). Кривая 6 получена аналогично 5 при увеличении интенсивности ВИ CdSe примерно на порядок.

кривая 5) с затуханием свечения меньше разрешения измерительного тракта. В CaF_2 и SrF_2 быстрозатухающее свечение (БС) в УФ области возникает только при оптическом довозбуждении в электронных компонентах поглощения АЭ ВИ ZnSe ($h\nu_m = 2.609$ эВ, $\delta = 0.011$ эВ) и CdS ($h\nu_m = 2.341$ эВ, $\delta = 0.013$ эВ) и имеет сложный спектральный состав (рис.12 и рис.13).

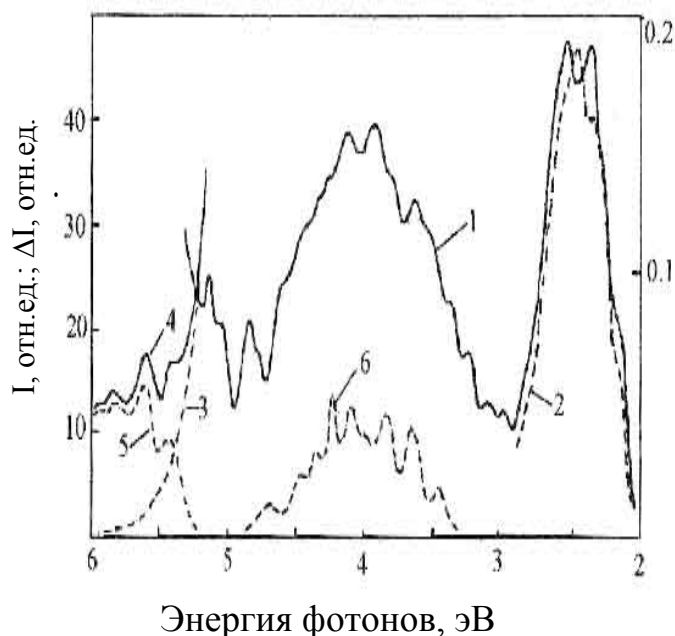


Рис.12. Спектры поглощения (1,2) и люминесценции (3-6) SrF_2 при облучении ИЭП (1,4) и ВИ CdS (2,3). Кривые (5,6) – рост и спад интенсивностей быстрого и медленного компонентов.

Спектроскопия ФЦЗМ при синхронном электронном и оптическом возбуждении при 295 К. Синхронное возбуждение BaF_2 ВИ CdSe ($h\nu_m = 1.854$ эВ, полуширина $\delta = 0.015$ эВ) приводит к селективным изменениям в спектре поглощения, способствует его разделению на отдельные полосы и позволяет выявить сложный состав спектра люминесценции АЭ: наблюдается селективный рост и спад интенсивности. В области осово-валентных переходов⁸ (ОВП) появляются полосы (рис.11,

Установлено, что каскадное возбуждение SrF_2 ИЭП и излучением лазера (ИАГ-Nd, 532 нм, 20 нс, 10 мДж/см², задержка ~300 нс) в электронном компоненте поглощения АЭ приводит к эффективному (~75%), необратимому разрушению АЭ и образованию F центров (появляется стабильный компонент в релаксации поглощения). Хотя при таком способе возбуждения эффективность разрушения АЭ была в пять раз выше, чем при синхронном - БС не обнаружено. Полученные результаты по синхронному возбуждению ФЦЗМ не описываются в рам-

⁸ Александров Ю.М., Махов В.Н. и др./ ФТТ. 1984. Т.26, № 9. С.2865-2867.

ках ОВП, так как эти переходы ограничены: $E_{VC} - \Delta E_V < h\nu < E_{VC}$, где E_{VC} - разность по энергии между верхними заполненными валентной и катионной зонами, ΔE_V - ширина валентной зоны. В CaF_2 ОВП нет, так как $\Delta E < E_{VC} - \Delta E_V$ (ΔE - ширина запрещенной зоны). На основе данных, полученных с фемтосекундным разрешением¹, можно предположить, что в ФЦЗМ эффективно образуются преддефектные состояния, связанные с АЭ общей адиабатической поверхностью. При каскадном способе возбуждения оптически возбуждаются АЭ дырочное ядро которых уже остыло. Синхронная подсветка на стадии релаксации экситона возбуждает собственные колебания ядра и может приводить к разрыву его связи. Полагаем, что при этом образуется излучательное состояние. Энергия, затрачиваемая на релаксацию решетки в процессе локализации экситона (сдвиг Стокса до 8 эВ) - высвечивается. Так как энергетические затраты на образование разных конфигураций АЭ одинаковы (в CaF_2 и SrF_2), то энергии переходов БС определяются, по-видимому, стадией энергетической релаксации экситона при переходе в равновесную конфигурацию.

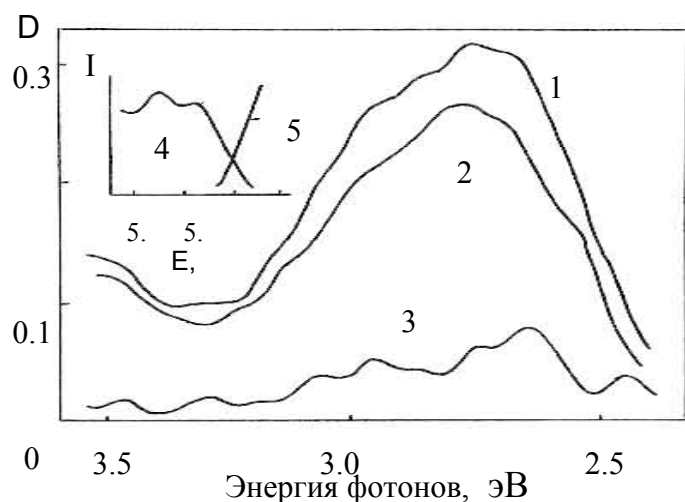


Рис.13. Спектры поглощения (1-3) и люминесценции (4,5) CaF_2 при облучении ИЭП (1) и ВИ ZnSe (2,4,5). (3) - разность кривых (1-2); (4,5) - рост и спад интенсивностей быстрого и медленного компонентов свечения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Исследованы спектры наведенного оптического поглощения кристаллов CaF_2 -(0.03-1) М% YF_3 при 80 К. Установлено, что облучение ИЭП приводит к образованию АЭ и центров окраски. С ростом содержания примеси иттрия эффективность создания АЭ уменьшается, а центров окраски - увеличивается. Измерены параметры люминесценции, возникающей при рекомбинации электронов, оптически освобожденных с ловушек, с автолокализованными дырками в кристаллах CaF_2 - YF_3 при температуре 80 К. Спектрально-кинетические характеристики АЭ, созданных оптически в легированном кристалле и при возбуждении ИЭП в чистом CaF_2 , идентичны, что свидетельствует о возможности образования АЭ в синглетных и триплетных состояниях при захвате электронов автолокализованными дырками.

2. Исследовано влияние температуры на эффективность создания короткоживущих дефектов в кристаллах CaF_2 . Установлено, что: в интервале температур 80-270 К преимущественно образуются АЭ; с ростом температуры облучения выше комнатной ЭС F центров увеличивается с энергией актива-

ции процесса 0.4 эВ; кроме разделенных F и H центров эффективно образуются неизвестные ранее дефекты, ответственные за полосы поглощения на 2.5 и 4.5 эВ, ЭС которых максимальна при 500 К; создание всех дефектов при высокотемпературном облучении CaF_2 происходит безынерционно, а их разрушение описывается кинетикой второго порядка; определена энергия активации отжига F центров (0.6 эВ), значение которой превышает энергию активации миграции H центров (0.17 эВ).

3. С помощью техники каскадного возбуждения показано, что в CaF_2 оптическое возбуждение дефектов, поглощающих на 2.5 и 4.5 эВ, приводит к их разрушению и образованию при 500 К - F центров, а при 300 К - АЭ. Процессы преобразования дефектов описаны в рамках модели движения галоида по адиабатической потенциальной поверхности в окрестности F центра.

4. Исследованы спектры наведенного оптического поглощения и возбуждаемой люминесценции кристаллов LiF при воздействии ИЭП при 80 К. Установлено, что облучение приводит к созданию двух типов короткоживущих АЭ, имеющих различные спектрально-кинетические параметры и, долгоживущих F и V_k центров окраски. С ростом температуры облучения увеличение выхода стабильных F центров происходит за счет термоактивированного движения галоидного ядра АЭ в сторону F-H разделения.

5. В широком диапазоне плотностей энергии ИЭП изучены особенности создания и разрушения первичных радиационных дефектов в кристаллах CaF_2 и LiF. Установлено, что энергетический выход как АЭ, так и стабильных F центров уменьшается с ростом плотности возбуждения ИЭП.

6. Установлено, что синхронное облучение ФЦЗМ ИЭП и ВИ полупроводников в области электронных компонентов поглощения АЭ приводит при комнатной температуре к возникновению БС в УФ области спектра. Спектрально-кинетические характеристики данного свечения отличаются от параметров излучательной аннигиляции АЭ. При каскадном возбуждении АЭ, прошедших стадию колебательной релаксации, свечение не возникает.

7. На основе результатов проведенных исследований предложен способ получения радиационно-стойких кристаллов, защищенный авторским свидетельством.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Лисицына Л.А., Кравченко В.А., Чинков Е.П., Рейтеров В.М., Краснов И.В. Автолокализованные экситоны в кристалле LiF./ ФТТ. 1990. Т.32, № 8. С.2458-2460.

2. Чинков Е.П., Лисицына Л.А. Создание F центров в кристаллах CaF_2 под действием радиации./ Тез. VIII межд. конф. по рад. физ. и химии неорг. материалов. Томск. 1993. Ч.2. С.128.

3. Лисицына Л.А., Чинков Е.П., Кузнецов М.Ф., Рейтеров В.М. Образование экситонов в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ при оптическом возбуждении./ Тез. V Всес. сов. по рад. гетер. процессам. Кемерово. 1990. С.75.

4. Лисицына Л.А., Чинков Е.П., Рейтеров В.М., Трофимова Л.М. Спектры оптического поглощения кристаллов CaF_2 , активированных фторидами иттрия и натрия./ ЖПС. 1983. Т.38, № 6. С.934-937.
5. Лисицына Л.А., Рейтеров В.М., Лисицын В.М., Чинков Е.П., Трофимова Л.М. Влияние примеси на распад электронных возбуждений в кристаллах MF_2 ./ Опт. и Спектр. 1983. Т.55, № 5. С.875-878.
6. Лисицына Л.А., Лисицын В.М., Чинков Е.П. Образование элементарных радиационных дефектов в галоидных кристаллах с различным типом кристаллической решетки./ Изв. ВУЗов. 1995. №1. С.13-19.
7. Чинков Е.П., Штанько В.Ф. Спектрально-кинетические характеристики переходного поглощения в кристаллах фторида кальция./ ФТТ. 1997. Т.39, № 7. С.1197-1201.
8. Чинков Е.П., Штанько В.Ф. Люминесценция автолокализованных экситонов во фториде кальция при импульсном облучении электронами./ ФТТ. 1998. Т.40, № 7. С.1226-1227.
9. Штанько В.Ф., Чинков Е.П. Структура спектров короткоживущего поглощения и свечения фторидов бария и кальция при импульсном облучении электронами./ Письма в ЖТФ. 1997. Т.23, № 21. С.45-50.
10. Штанько В.Ф., Чинков Е.П. Время-разрешенная спектроскопия автолокализованных экситонов во фторидах щелочноземельных металлов при импульсном облучении электронами./ ФТТ. 1998. Т.40, №7. С.1228-1234.
11. Штанько В.Ф., Чинков Е.П. Оптическая спектроскопия фторида бария с пространственно-временным разрешением./ ФТТ. 1998. Т.40, № 8. С.1460-1463.
12. Лисицына Л.А., Чинков Е.П. Короткоживущие собственные радиационные дефекты во фториде лития./ Тез. X межд. конф. по рад. физ. и химии неорг. материалов. Томск. 1999. С.235-238
13. Чинков Е.П., Штанько В.Ф. Создание и эволюция первичной дефектности в кристаллах фторида кальция различной предыстории./ ФТТ. 1999. Т.41, № 3. С.451-459.
14. Чинков Е.П., Яковлев В.Ю., Штанько В.Ф. Высокотемпературное создание дефектов в кристаллах CaF_2 при импульсном облучении электронами./ Тез. VII Всерос. школы-семинара по люминесценции и сопутствующим явлениям. Иркутск. 2001. С.78-79.
15. Штанько В.Ф., Яковлев В.Ю., Чинков Е.П. Быстрозатухающее свечение кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 при импульсном синхронном и каскадном возбуждении./ Тез. III межд. конф. по рад.-термич. эффектам и процессам в неорг. материалах. Томск. 2002. С.236-238.
16. Лисицын В.М., Лисицына Л.А., Рейтеров В.М., Чинков Е.П., Трофимова Л.М. Способ получения кристаллов фторидов щелочноземельных металлов./ А.С. № 1037690 от 22.04.1983.

